

文章编号: 1001-3555(2008)01-0054-07

超临界乙醇干燥法制备高热稳定性 Fe-TiO<sub>2</sub>卢晗峰<sup>1</sup>, 周 瑛<sup>1</sup>, 徐柏庆<sup>2</sup>, 陈银飞<sup>1\*</sup>, 刘化章<sup>1</sup>

(1. 浙江工业大学 化材学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江 杭州 310014;

2. 清华大学 化学系, 北京 100084)

**摘 要** 以 TiCl<sub>4</sub>和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>为前体, 采用共沉淀法和乙醇超临界干燥技术合成了具有不同 Fe<sup>3+</sup>掺杂量的 TiO<sub>2</sub>, 样品织构性质用 XRD、TEM、BET、TG 和 UV-vis 等技术表征. 研究表明, 超临界干燥方法可以有效地提高 Fe-TiO<sub>2</sub>样品的热稳定性, 样品在 500 °C 焙烧时 Fe<sup>3+</sup>对 TiO<sub>2</sub>的比表面积、晶粒度、晶相等性质影响不大, 即使在 800 °C 焙烧还能保持锐钛矿晶型. 但 Fe<sup>3+</sup>在掺杂量小于 0.5 at% 时, Fe<sup>3+</sup>会与 TiO<sub>2</sub>晶格中的 Ti<sup>4+</sup>发生同晶取代, 从而使 TiO<sub>2</sub>的锐钛矿晶胞参数和晶胞体积增大, 导致晶格应力和表面张力增加; 当 Fe<sup>3+</sup>掺杂量大于 0.5 at% 时, Fe<sup>3+</sup>以氧化物形式在 TiO<sub>2</sub>表面聚集, 在 800 °C 热处理中晶粒更易被烧结增大; 漫反射 UV-vis 光谱表征发现, Fe<sup>3+</sup>掺杂提高了样品对可见光的吸收, 随着 Fe<sup>3+</sup>含量和焙烧温度的提高, 样品对可见光的吸收也随着增加. 但是 Fe<sup>3+</sup>掺杂降低了锐钛矿 TiO<sub>2</sub>在紫外光下降解甲基橙速率, 这表明锐钛矿 TiO<sub>2</sub>的光催化活性与样品的晶格缺陷和颗粒尺寸密切相关.

**关 键 词:** 锐钛矿 TiO<sub>2</sub>; Fe<sup>3+</sup>掺杂; 热稳定性; 光催化

**中图分类号:** O643.3 **文献标识码:** A

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂是改性 TiO<sub>2</sub>材料织构性、光电性和化学性的有效方法, 较多的研究认为<sup>[1-5]</sup>, 在光催化中 Fe<sup>3+</sup>可以延长 TiO<sub>2</sub>光生载流子的寿命, 减少电子-空穴再结合几率, 提高光利用率<sup>[2, 3, 6]</sup>; Fe<sup>3+</sup>还可以降低电子跃迁的能隙, 增强 TiO<sub>2</sub>对可见光的响应<sup>[7, 8]</sup>; 同样用 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为载体制备磁性包覆纳米 TiO<sub>2</sub>光催化剂, 可以顺利地悬浮状的 TiO<sub>2</sub>进行磁性回收<sup>[9]</sup>. 但同时 Fe<sup>3+</sup>掺杂会带来消极的影响, 如 Fe<sup>3+</sup>更易掺杂在金红石晶格中<sup>[10]</sup>, 从而明显地降低 TiO<sub>2</sub>锐钛矿相 (一般被认为是光催化活性相) 晶相转变活化能, 使样品在晶化热处理中更易发生相态变化, 而这种变化往往又伴随着 TiO<sub>2</sub>颗粒尺寸、形貌、比表面积等较大的变化<sup>[11, 12]</sup>. 由于众多影响因素共同作用, 使我们很难对 Fe 在 TiO<sub>2</sub>中的作用角色形成统一的认识.

超临界干燥技术一直是制备纳米材料特殊织构和化学性能的常用方法之一, 通过这一方法可以有效地提高材料的织构、分形和晶相的规整性<sup>[13-15]</sup>, 同时也可以提高样品的热稳定性和光催化性能<sup>[16, 17]</sup>. 我们采用超临界乙醇干燥技术目的是要合

成具有稳定晶相、分形、颗粒尺寸和比表面积的锐钛矿 Fe-TiO<sub>2</sub>, 减少 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对 TiO<sub>2</sub>物理性能的影响, 从而可以进一步深入认识 Fe<sup>3+</sup>对 TiO<sub>2</sub>微结构和光催化活性的影响, 探求结构和性能的规律性认识.

## 1 实验部分

### 1.1 Fe<sup>3+</sup>掺杂 TiO<sub>2</sub>纳米晶的合成

Fe<sup>3+</sup>掺杂的 TiO<sub>2</sub>制备过程如下: 首先在冰水浴下 (0 °C), 把 TiCl<sub>4</sub>逐滴加入到剧烈搅拌的去离子水中, 配制成 0.3 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub>水解溶液; 按 Fe/Ti 原子比, 称取一定量 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 固体溶解于 600 mL 水溶液中, 然后在冰水浴条件下, 向 600 mL 溶液中滴加 0.3 mol/L 的 TiCl<sub>4</sub>水解溶液, 同时配制 1 000 mL 氨水溶液 (分析纯, 2.15%) 备用. 在冰水浴和剧烈搅拌的条件下取 100 mL 上述含 Fe<sup>3+</sup>的 TiCl<sub>4</sub>水解溶液, 滴加到 400 mL 氨水溶液中, 滴加完毕后再补加 100 mL 氨水溶液, 并重复滴加 100 mL 含 Fe<sup>3+</sup>的 TiCl<sub>4</sub>水解溶液, 如此重复至 TiCl<sub>4</sub>水解溶液滴加完毕. 得到的悬浮液老化 10 h, 过滤, 去离子水洗涤直到洗涤液无氯离子存在, 得到的水凝

收稿日期: 2007-03-30; 修回日期: 2007-05-24.

作者简介: 卢晗峰, 男, 1977 年生, 博士生, 讲师, E-mail: hah@zjut.edu.cn

\* 通讯联系人: E-mail: yfchen@zjut.edu.cn

胶用无水乙醇置换洗涤得到乙醇凝胶. 将此醇凝胶在乙醇超临界条件 (270 °C, 8.0 MPa) 下干燥 1 h, 再在流动空气下焙烧 5 h, 得到样品标为 X% Fe-TiO<sub>2</sub>-T, 其中 X% 为 Fe/Ti 原子百分比, 其中 T 为焙烧温度.

## 1.2 样品表征

样品的晶相结构在 ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪 (Ni 滤波, CuK $\alpha$  辐射源) 上测定, 采用 Scherrer 公式 (1) 计算晶粒平均尺寸, 样品晶格畸变率  $\epsilon$  由公式 (2) 计算.

$$d = \frac{0.89\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

$$\epsilon = \frac{\beta_G}{4 \tan\theta} \quad (2)$$

式中  $B(2\theta)$  为特征 XRD 衍射峰的半峰宽,  $\lambda$  为 X 射线的波长 (0.1542 nm),  $\beta_G$  为 Gauss 组元的积分宽, 通过 XRD 形状因子 ( $2\omega/\beta$ ), 用 Voigt 函数求得, 具体计算方法详见文献<sup>[19]</sup>. 样品比表面积和孔体积在 Micromeritics ASAP2010C 型吸附仪上测定 (样品先在 250 °C 抽空预处理 5 h); TG 在 Mettler Toledo DTA/SDTA851 装置上测定, 流动空气 (50 mL/min) 气氛, 升温速率为 15 °C/min; 样品的形貌和颗粒尺寸在 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜上测定.

## 1.3 紫外光催化降解甲基橙

紫外光催化降解甲基橙装置包括: 一个 150 mL 圆柱形石英管反应器, 500 W 高压汞灯 (波长集中在 365 nm). 汞灯与反应器平行放置, 距离 12 cm.

在反应器石英壁的光强为 6.8 M<sub>w</sub>/cm<sup>2</sup>. 样品 200 mg 加入到 100 mL 甲基橙水溶液 (20 mg/l) 中形成悬浮液, 悬浮液超声处理 20 min, 再在紫外灯照射下进行光催化反应 (反应温度约为 20~25 °C), 在一定的时间间隔内, 从反应管内取 4 mL 悬浮液, 用 0.2  $\mu$ m 微孔注塞过滤器过滤, 在 UV-2102PC UV-Vis 光谱仪上定量分析甲基橙浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品结构和形貌表征

图 1 的 XRD 显示不同掺杂量 (0.1~1.0%) 的 Fe-TiO<sub>2</sub> 纳米晶均为单一的锐钛矿相. Fe 的掺杂并不影响锐钛矿晶相, 即使是 800 °C 焙烧, 掺杂 1.0% Fe 的样品同样保持了完善的锐钛矿晶型, 这表明了用超临界干燥方法制备的样品均具有较高的抗转晶能力.

表 1 为样品结构性质数据, 随着 Fe 含量增加, 在 500 °C 焙烧比表面积没有出现较大的变化 (从 38 m<sup>2</sup>/g 上升到 40~43 m<sup>2</sup>/g). 在 800 °C 焙烧后, 样品比表面积均出现较大下降, Fe<sup>3+</sup> 少量掺杂 (0.1%~0.5%) 对 TiO<sub>2</sub> 纳米晶比表面积影响不明显, 当掺杂量上升到 1.0% 时, 比表面积急剧下降 (达到 13 m<sup>2</sup>/g). Scherrer 公式计算表明在 500 °C 焙烧的样品晶粒尺寸较为一致 (分布在 23~26 nm), 当焙烧温度升高到 800 °C 时, 纳米锐钛矿晶粒尺寸略有增加 (达到 34~42 nm), 晶粒尺寸同时随着 Fe<sup>3+</sup> 掺杂量升高而增大.

表 1 Fe-TiO<sub>2</sub> 样品结构性质

Table 1. The texture properties of Fe-TiO<sub>2</sub> Fe-TiO<sub>2</sub> samples

Sample	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	XLBA size <sup>a</sup> D <sub>101</sub> /nm	$\epsilon \times 10^3$ (101)	Crystallite phase (%)
TiO <sub>2</sub> -500	38	0.092	26	4.5	A100
0.1% Fe-TiO <sub>2</sub> -500	43	0.097	24	5.2	A100
0.5% Fe-TiO <sub>2</sub> -500	41	0.094	23	5.4	A100
1.0% Fe-TiO <sub>2</sub> -500	40	0.093	26	4.7	A100
TiO <sub>2</sub> -800	19	0.032	34	3.2	A100
0.1% Fe-TiO <sub>2</sub> -800	20	0.051	34	3.6	A100
0.5% Fe-TiO <sub>2</sub> -800	21	0.044	39	3.4	A100
1.0% Fe-TiO <sub>2</sub> -800	13	0.019	42	3.0	A100

<sup>a</sup>X-ray line broad analysis (XLBA)

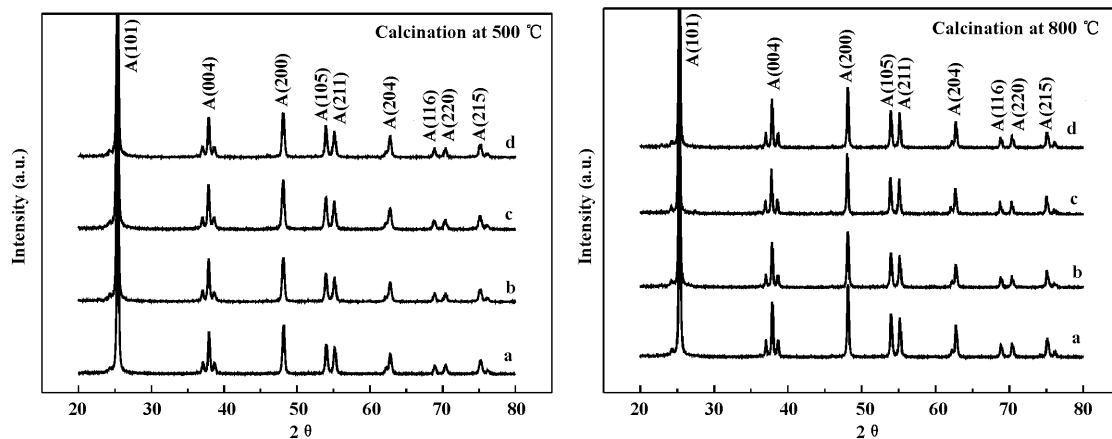
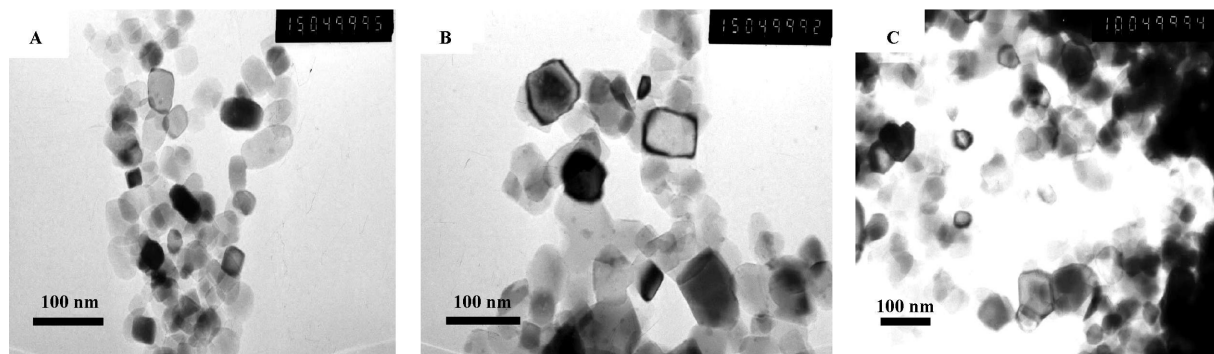
图 1 Fe掺杂  $\text{TiO}_2$  样品 XRD图Fig 1 XRD patterns of Fe- $\text{TiO}_2$  nanocrystallites(a)  $\text{TiO}_2$ ; (b) 0.1% Fe- $\text{TiO}_2$ ; (c) 0.5% Fe- $\text{TiO}_2$ ; (d) 1.0% Fe- $\text{TiO}_2$ 

图 2 为样品 TEM 图, 500 °C 焙烧的样品, 1.0% 的  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂样品形貌为长方形和正方形颗粒, 颗粒尺寸分布非常均匀 (25~30 nm 之间), 800 °C 焙烧后, 颗粒尺寸开始增大达到 50~100 nm, 尤其是 1.0% Fe 掺杂量的样品烧结程度最大. 而在文献上<sup>[11]</sup>溶胶-凝胶法制备的  $\text{TiO}_2$  样品一般在 500

°C 以上处理后即出现金红石晶相, 并随着 Fe 掺杂量 (0.01~0.1 at%) 提高, 金红石相所占百分比增加, 到 0.1 at% Fe 时全部转变为金红石相<sup>[10]</sup>. 并且溶胶-凝胶制备的 Fe- $\text{TiO}_2$  颗粒分布很不均匀<sup>[11]</sup>, 500°C 焙烧后颗粒尺寸分布在 20~200 nm, 在 900°C 焙烧后颗粒尺寸可以增大到 300 nm 以上.

图 2 Fe掺杂  $\text{TiO}_2$  样品 SEM图Fig 2 TEM images of Fe- $\text{TiO}_2$  nanocrystallites(A) 1.0% Fe- $\text{TiO}_2$ -500; (B) 0.1% Fe- $\text{TiO}_2$ -800; (C) 1.0% Fe- $\text{TiO}_2$ -800

样品锐钛矿的晶胞参数随着 Fe/Ti 原子比变化曲线 (如图 3) 表明随着 Fe 含量的增加,  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$  锐钛矿晶胞参数值增大, 在 0.5% Fe 掺杂量时, a 和 c 值达到最大. 这种晶胞的扩大是由于晶格中部分  $\text{Ti}^{4+}$  被  $\text{Fe}^{3+}$  取代的原因, 因为  $\text{Fe}^{3+}$  半径 (0.0645 nm) 要略微大于  $\text{Ti}^{4+}$  半径 (0.0605 nm)<sup>[20]</sup>. 因此少量  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂会与  $\text{Ti}^{4+}$  发生同晶取代, 形成固溶体. 当 Fe 掺杂量大于 0.5% 时, 同晶取代减少.

晶格畸变率 ( $\epsilon$ ) 认为是可以用来定性地表示晶格扭曲度和晶格缺陷. 从表 1 可知, 在 500°C 焙烧

的样品, 其晶格畸变率随着  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂而增加, 在 0.5% Fe 掺杂时最大 5.4 (纯  $\text{TiO}_2$  为 4.5), 当 Fe 进一步增加时, 晶格畸变率则开始下降 (1.0% Fe- $\text{TiO}_2$ -500 样品为 4.7). 随着焙烧温度升高到 800 °C, 样品的晶格畸变率均不同程度下降, 尤其是 1.0% Fe- $\text{TiO}_2$ -800 样品, 它的晶格畸变率转变为 3.0, 比纯的  $\text{TiO}_2$  (为 3.2) 的值还要低. 这说明了在过量 Fe 掺杂的情况下, Fe 对  $\text{TiO}_2$  体相晶格影响减弱, 对表面影响则增大.

## 2.2 TG/DTG 表征

图 4 和表 2 为不同 Fe 掺杂样品的热重 DTG 和

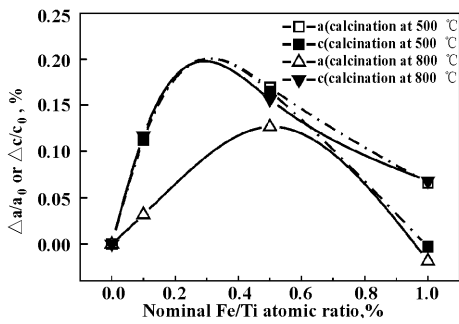


图 3 Fe/Ti 比对晶胞参数的影响

Fig 3 Relative change in the lattice parameters with Fe/Ti atomic ratio

失重百分量数据，各种样品均出现了四个失重阶段。第一个阶段为常温到 200 °C，主要为少量吸附水和醇的释放；第二个阶段为 200~500 °C，失重量达到大约 1.5%，主要是样品表面残留碳的燃烧<sup>[21]</sup>；第三个失重区为 500~800 °C，失重率约为 0.2%，在这个温度段，可能是在热作用下表面羟基减少，导致晶粒方形结构破坏。

尽管所有的样品均有四个失重区域，但它们的最大失重速率温度点并不相同。纯 TiO<sub>2</sub> 最大失重速率出现在 350 °C，而 0.5% Fe-TiO<sub>2</sub> 和 1.0% Fe-TiO<sub>2</sub> 样品分别出现在 300 °C 和 280 °C。温度大于 800 °C 时，高掺杂量 (>0.5%) 的样品大约在 900 °C 出现

表 2 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品热重数据

Table 2 The data of thermogravimetry of Fe-TiO<sub>2</sub>-270 nanocrystallites

Samples	$\frac{\Delta W}{W} \times 100\%$			
	75~200 °C	200~500 °C	500~800 °C	800~1 000 °C
TiO <sub>2</sub> -270	0.35%	1.6%	0.24%	0.30%
0.1% Fe-TiO <sub>2</sub> -270	0.35%	1.5%	0.25%	0.23%
0.5% Fe-TiO <sub>2</sub> -270	0.25%	1.3%	0.22%	0.42%
1.0% Fe-TiO <sub>2</sub> -270	0.31%	1.3%	0.08%	0.29%

### 2.3 高热稳定性原因分析

为了进一步解释超临界制备样品具有高热稳定性原因，我们提出了如图 5 所示的颗粒生长模型。样品当在空气中干燥和焙烧时，由于内外层不同的表面张力往往会导致颗粒尺寸分布不均匀，小的纳米晶大部分原子聚集在表面，使得表面具有较高的自由能<sup>[22]</sup>，表面原子很容易在热处理当中扩散，从而发生转晶和颗粒尺寸增加；而在超临界干燥状态下消除了气-液界面，纳米颗粒在不受表面张力的

影响下被移去溶剂。所得到的样品具有更加规整的形貌，更小的表面张力和径向压力，具有完善的晶面，从而在热处理中表面原子不易扩散、扭曲和增大，极大提高了样品的抗转晶能力和阻止颗粒增大的能力。从 Fe-TiO<sub>2</sub> 结构分析可知，当 Fe 掺杂量大于 0.5% 时，Fe 易以氧化物形式聚集在 TiO<sub>2</sub> 表面，从而破坏了 TiO<sub>2</sub> 完善的晶面，提高了表面原子扩散自由能，使 Fe-TiO<sub>2</sub> 样品在热处理中更易被烧结使颗粒尺寸增大。

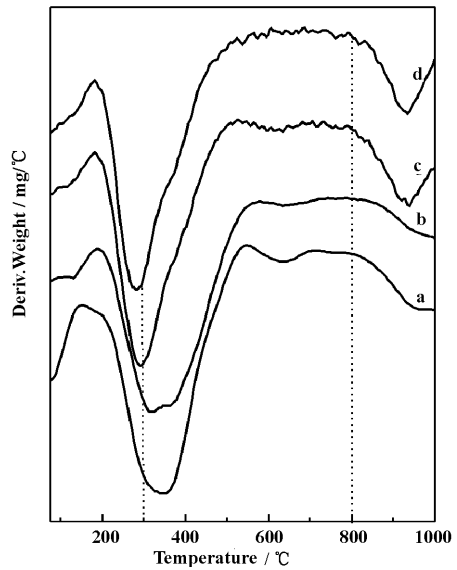
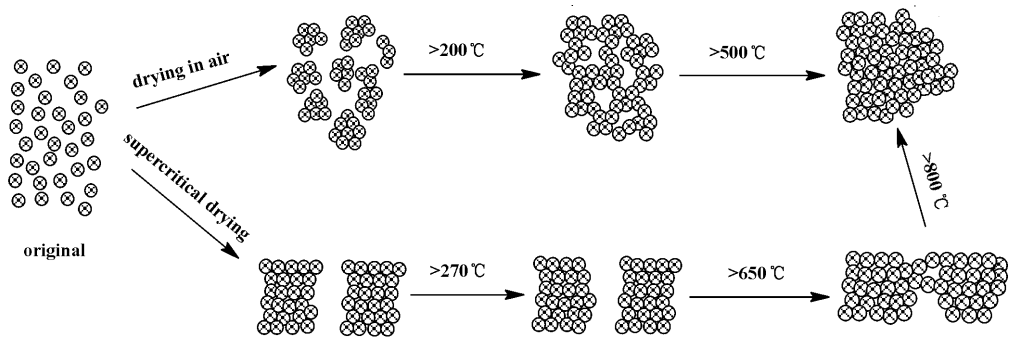


图 4 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品 DTG 图

Fig 4 DTG curves of Fe-TiO<sub>2</sub>

(a) TiO<sub>2</sub>-270; (b) 0.1% Fe-TiO<sub>2</sub>-270; (c) 0.5% Fe-TiO<sub>2</sub>-270; (d) 1.0% Fe-TiO<sub>2</sub>

影响下被移去溶剂。所得到的样品具有更加规整的形貌，更小的表面张力和径向压力，具有完善的晶面，从而在热处理中表面原子不易扩散、扭曲和增大，极大提高了样品的抗转晶能力和阻止颗粒增大的能力。从 Fe-TiO<sub>2</sub> 结构分析可知，当 Fe 掺杂量大于 0.5% 时，Fe 易以氧化物形式聚集在 TiO<sub>2</sub> 表面，从而破坏了 TiO<sub>2</sub> 完善的晶面，提高了表面原子扩散自由能，使 Fe-TiO<sub>2</sub> 样品在热处理中更易被烧结使颗粒尺寸增大。

图 5 不同干燥方法  $\text{TiO}_2$  颗粒生长模型Fig 5 The growth Mechanism of  $\text{TiO}_2$  particles size in different thermal treatment

## 2.4 漫反射 UV-Vis 光谱测试

图 6 为不同 Fe 含量锐钛矿  $\text{TiO}_2$  对不同波长光吸收结果, 从图可知, 纯  $\text{TiO}_2$  起始吸收在 380 nm, 最大吸收波长在 325 nm, 当样品掺杂 Fe 时起始吸收波长增大 (0.5%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 为 425 nm, 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 为 450 nm), 光谱的红移说明了  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的电子和锐钛矿  $\text{TiO}_2$  导带之间存在电荷转移, 增强了样品对可见光的吸收能力. 当掺杂的样品在高温焙烧后, 光谱红移现象更加明显 (0.5%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 为 500 nm, 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 为 550 nm), 对可见光的吸收能力增大, 这可能是高温焙烧下,  $\text{Fe}^{3+}$  以氧化物形式在  $\text{TiO}_2$  表面聚集,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的电子更易被激发跃迁到锐钛矿  $\text{TiO}_2$  导带.

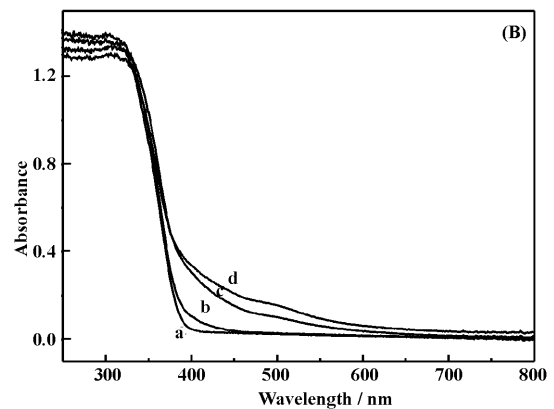
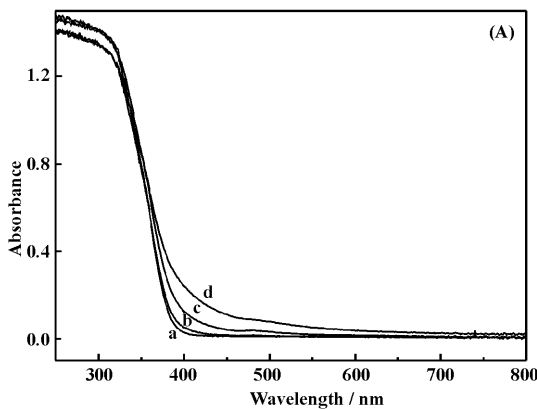


图 6 样品 UV-Vis DRS 光谱表征

Fig 6 Diffuse reflectance UV-Vis spectra of Fe doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystallites calcined at (A) 500°C and (B) 800°C;(a)  $\text{TiO}_2$ ; (b) 0.1%  $\text{Fe-TiO}_2$ ; (c) 0.5%  $\text{Fe-TiO}_2$ ; (d) 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$ 

随着样品焙烧温度升高到 800°C 时, 纯  $\text{TiO}_2$  由于晶化度提高光催化活性提高了 3.2 倍, 但掺杂 Fe 的样品的光催化性能却没有得到明显的提高. 尤其是 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$  样品, 在 800°C 焙烧后, 催化活性没有增加反而下降. 而从前面的表征结果看, 该样品在 800°C 焙烧并没有出现转晶, 晶格畸变率也随

## 2.5 紫外光催化活性测试

图 6 为  $\text{Fe-TiO}_2$  的紫外光催化活性的结果. 纯  $\text{TiO}_2$  样品比掺杂 Fe 样品具有更高的光催化活性, 在 800°C 焙烧的纯  $\text{TiO}_2$  与商业 P25 具有相似的光催化活性. 随着 Fe 含量增加,  $\text{Fe-TiO}_2$  活性也随着下降. 但是令人不解的是, 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 样品却比 0.5%  $\text{Fe-TiO}_2$ -500 样品具有高的活性, 通过前面对两种样品表征分析, 在 500°C 焙烧后, 不同  $\text{Fe-TiO}_2$  最大的区别是晶格畸变率不同, 含 1.0% Fe 样品的晶格畸变率要小于含 0.5% Fe 的样品. 由此可以认为, 引起  $\text{TiO}_2$  光催化活性变化的一个主要因素是晶格畸变引起晶格缺陷, 而这些晶格缺陷往往易成为电子和空穴复合的中心.

着温度升高而减小. 与纯  $\text{TiO}_2$  样品相比较, 掺杂 Fe 的样品在 800°C 处理后颗粒尺寸增加是两者最大的区别, 文献 [20, 23] 认为在大颗粒  $\text{TiO}_2$  上电子和空穴从体相传输到表面时, 体相到表面的迁移距离增加, 相应地引起电子和空穴对迁移速率下降, 从而增加了复合几率. 因此 1.0%  $\text{Fe-TiO}_2$ -800 光催化活

性下降可能是颗粒尺寸增大引起的。

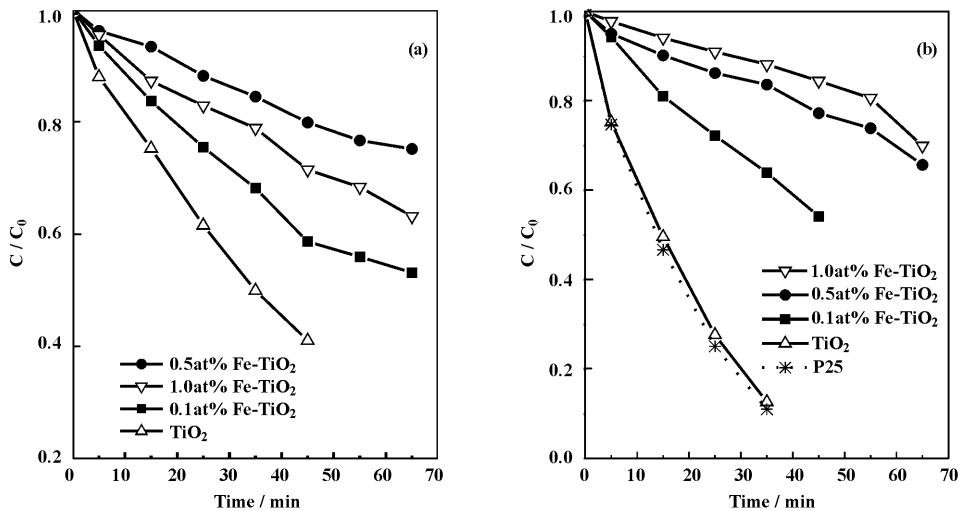


图 7 Fe 掺杂 TiO<sub>2</sub> 样品光催化活性

Fig 7 The photocatalytic degradation of aqueous methyl orange with time over Fe-TiO<sub>2</sub>.

(a) Calcination at 500 °C; (b) calcinations at 800 °C

### 3 结 论

超临界干燥状态下由于消除了气-液界面, 所得到的样品具有更加规整的形貌和完善的晶面, 而在热处理中表面原子不易扩散、扭曲和增大, 极大地提高了样品的抗转晶能力和阻止颗粒增大的能力, 在小于 500 °C 焙烧时, TiO<sub>2</sub> 比表面积、晶粒度、分形等织构性质均不发生大的变化, 800 °C 焙烧仍能保持单一的锐钛矿晶相。Fe 的掺杂提高了锐钛矿对可见光的吸收, 尤其在在高温焙烧下后, Fe 在 TiO<sub>2</sub> 表面聚集后, 对可见光吸收能力也增强。紫外光催化降解甲基橙测试表明, 即使在保持完善的锐钛矿晶相的前提下, Fe 的掺杂也降低了 TiO<sub>2</sub> 在紫外光下的光催化活性, TiO<sub>2</sub> 在紫外光下的催化活性除与 TiO<sub>2</sub> 的晶相结构有关外, 还与 TiO<sub>2</sub> 的晶格畸变率和颗粒尺寸密切相关。

### 参考文献:

- [1] Yin JingHua(尹京花), Zhao LianHua(赵莲花), Wu LunPeng(武伦鹏), et al. J Mol Catal (China) (分子催化) [J]. 2006, **20**(6): 569~573
- [2] Zheng XiaoHong(郑晓虹), Chen LiQin(陈力勤), Chen RiYao(陈日耀), et al. J Mol Catal (China) (分子催化) [J]. 2003, **17**(2): 569~573. 91~95
- [3] Choi W Y, Tem in A, Hoffmann M R. J Phys Chem [J], 1994, **98**(51): 13 669~13 679
- [4] Khan S U M, Shahry M A, Ingler W B. Science [J], 2002, **297** (5590): 2 243~2 245
- [5] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Science [J], 2001, **293** (5528): 269~271
- [6] Wang X H, Li J G, Kan iyama H, et al. J Phys Chem B [J], 2006, **110**(13): 6 804~6 809
- [7] Enache C S, Schoonman J, Dekrol R V. J Electroceram-ics [J], 2004, **13** (1-3): 177~182
- [8] Zhanpeisov N U, Anpo M, Theor Chem Acc [J], 2005, **114**(1-3): 235~241
- [9] Li Hong(李鸿), Zhu Bao-Lin(朱宝林), Zheng Xin-Cheng(郑修成), et al. J Mol Catal (China) (分子催化) [J]. 2006, **20**(5): 429~434
- [10] Wang X H, Li J G, Kan iyama H, Ishigaki T. The Sol-id Films [J], 2006, **506**: 278~282
- [11] Pal B, Hata T, Goto K, Nogami G, J Mol Catal A: Chem [J], 2001, **169** (1-2) 147~155
- [12] Bickley R I, Gonzalezcarreno T, Gonzalezlopez A R, et al. J Am Soc Faraday Trans [J], 1994, **90** (15): 2 257~2 264
- [13] Wang Hai(王海), Wu Yu(吴玉), Xu Bo-qing(徐柏庆), Chen. J Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2006, **26** (4): 607~610
- [14] Wan Y, Ma J X, Zhou W, et al. Appl Catal A: general [J], 2004, **277**(1): 55~59
- [15] Wang K X, Yao B D, Morris M A, et al. Chem Mater [J], 2005, **17** (19): 4 825~4 831
- [16] Wang H, Wu Y, Xu B Q, Appl Catal B: Environmental [J], 2005, **59** (3-4): 139~146
- [17] Kolenko Y V, Garshev A V, Churagulov B R, et al. J

- Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [J], 2005, **172**(1): 19~26
- [18] Fernandez Garcia M, Martinez-Arias A, Hanson J C, Rodriguez J A. Chemical Review [J], 2004, **104** (9): 4063~4104
- [19] Xin Q in (辛勤). The methods of study on solid catalysts (固体催化剂研究方法) [M], Beijing: Science Press, 2004: 194~196
- [20] Cameiro J O, Teixeira V, Portinha A, et al. Vacuum [J], 2005, **78** (1): 37~46
- [21] Wang H, Wu Y, Xu B Q. Appl Catal B: Environmental [J], 2005, **59**(3-4): 139~146
- [22] Ma W, Lu Z, Zhang M. Appl Phys A: Material Science and Processing [J], 1998, **66**(6): 621~627
- [23] Zhang Z B, Wang C C, Zakaria R, Ying J Y. J Phys Chem B [J], 1998, **102**: 10871

## The Fe-TiO<sub>2</sub> with High Thermal Stability Prepared by Supercritical Ethanol Drying

LU Han-feng<sup>1</sup>, ZHOU Ying<sup>1</sup>, XU Bo-qing<sup>2</sup>, CHEN Yin-fei<sup>1</sup>, LIU Hua-zhang<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The high thermal stability anatase TiO<sub>2</sub> doped with different Fe<sup>3+</sup> contents were synthesized by coprecipitation of the aqueous solution of TiCl<sub>4</sub> and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> followed by drying in supercritical ethanol. The textures and microstructure of the samples were characterized with XRD, BET, TG and TEM. The results show that there are no effects of Fe<sup>3+</sup> on the BET particles sizes and morphology of the samples after calcinations at 500°C. Even treated at 800°C samples was highly resistant to phase transformation from anatase to rutile. However, small amount of Fe<sup>3+</sup> (<0.5 at%) in TiO<sub>2</sub> will replace Ti<sup>4+</sup> in lattice which result in an increase in the lattice strain and the surface tension. The excess Fe<sup>3+</sup> (>0.5 at%) in TiO<sub>2</sub> shows little effect on lattice parameters and lattice strain, but they was more easy to form large particles for the iron oxide enriching on surface after the thermal treatment. The Diffuse reflectance UV-Vis spectra (DRS) shows that the onset of the absorption band shifted toward higher wavelength with increasing modification level. When the samples was further treated at 800°C, the doped TiO<sub>2</sub> showed enhanced adsorption in the range of 400~670 nm. The photoactivity of the samples under UV light were evaluated by photocatalytic degradation of methyl orange (MO) in aqueous solution. The maximum photodegradation rate was obtained in the undoped anatase TiO<sub>2</sub>. The lower photocatalytic performance of the Fe-doped samples may be ascribed to the richer bulk lattice defects and the larger particle size.

**Key words:** Anatase TiO<sub>2</sub>; Fe<sup>3+</sup> doping; Thermal stability; Photocatalysis